

## 水熱反応を利用したスラグや飛灰中の重金属の溶出制御

著者	山? 友紀, 森山 美果, 辻本 総一郎, 白波瀬 彰彦, 久保田 晃平
出版者	法政大学多摩研究報告編集委員会
雑誌名	法政大学多摩研究報告
巻	23
ページ	99-109
発行年	2008-03-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10114/3384">http://hdl.handle.net/10114/3384</a>

# 水熱反応を利用したスラグや飛灰中の重金属の溶出制御

山崎友紀<sup>1)</sup>・森山美果<sup>2)</sup>・辻本総一郎<sup>2)</sup>

白波瀬彰彦<sup>2)</sup>・久保田晃平<sup>2)</sup>

Dissolution Control of Heavy Metals in Steel Slag or Fly Ash by Hydrothermal Technique

Yuki YAMASAKI, Mika MORIYAMA, Soichiro TSUJIMOTO,

Akihiko SHIRAHASE and Kohei KUBOTA

## 1. 背景と目的

現在、わが国の製鋼プロセスやゴミ処理の現場から大量にスラグが排出されている。一方、処理コストの削減や、資源のリサイクルの考え方が重要になってきたため、このような鉄鋼スラグや廃棄物焼却灰由来のスラグを積極的に再利用する方法が求められている。しかし、他のリサイクル資材との競合やスラグ自身の特性などから鉄鋼業界でのスラグの需要が伸び悩んでいる[1]。スラグをさらに有効に活用するためには、有害な重金属が溶出しないこと、そして他の資材にない機能を持たせることが必要と考えられる。

スラグを利材化するためには、いったんスラグを粉砕したのちに化学反応等を利用して、付加価値をつけ新たな材料とする方法が考えられる。そこで本研究では、水熱反応を利用して各種スラグから強固な成型体を合成することを第一の目標とした。

水熱条件下では、高温・高圧条件下の水の特徴を利用して、スラグ中の化学成分の溶解・析出制御が期待できる。また水熱ホットプレス法は、サブミリメートル以下の粒子を効率よく固化する方法としてだけでなく、水熱反応条件をうまく制御することで固化成型体の強度や、特徴などをアレンジすることが可能である。よって本研究では固化成型体を合成する際に、スラグ中に含まれる重金属の溶出反応をも抑制し、化学的に安定で安心して使える材料への転換を目指した。水熱ホットプレス法による固化反応に用いられる水熱反応場をできるだけそのま

---

1) 法政大学

2) 大阪府立工業高等専門学校

ま重金属抑制の反応に用いることを目指した。さらに各種スラグの水熱反応場での溶出特性を調査し、各種スラグを水熱反応場で高強度な固化体にするために必要な反応条件や効果的な添加物を探索し、さらに各種重金属の溶出制御をする手法を検討した。さらに、水溶性重金属を添加した模擬焼却飛灰および、実際の溶融飛灰を用い、水熱反応場の重金属の溶出抑制への効果を検証した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試料の組成

本研究では主に製鋼プロセスにて排出される各種スラグ（表1）を対象としたが、その他廃棄物由来の溶融飛灰（表3）と模擬調整焼却飛灰（表2）の水熱固化と重金属溶出についても検討を加えた。表1に示すスラグおよび分析データは住友金属鉱山株式会社より、表3に示す溶融飛灰および分析データはユニチカ株式会社よりそれぞれご提供いただいた。いずれも粉碎後、ふるいにかけて粒度を揃え 270 mesh 以下にして水熱固化体の原料とした。表の数値は、元素の特性に応じて、ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析法）や蛍光 X 線分析、あるいは滴定法などによって求められたものである。

水熱条件化における各スラグの基本的な反応挙動を調べるため、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、水酸化ナトリウム、アンモニア水溶液いずれも 1 M ( $\text{M}:\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、の濃度のものを準備し、溶媒リッチな条件で、室温から 250 °C でのスラグ粉末の溶解および析出挙動を調べた。水熱ホットプレスを用いた固化体合成においては、強固で安定な成型体を得るための、バインダーあるいは固化を促す添加剤を検討するため、ケイ酸ナトリウムや硼砂などを用いた。また、化学的

表1 本研究で用いた各種スラグの組成

種別	分析値(wt%)										塩基度
	T.Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	TiO <sub>2</sub>	
高炉スラグ	0.5	41.7	33.5	6.9	0.3	0.1	16.2	0.0	0.88	0.0	1.24
脱炭スラグ	22.7	38.1	6.0	6.4	14.2	0.6	4.6	0.0	0.04	0.0	6.35
脱磷スラグ	3.8	51.4	18.8	4.5	6.6	6.4	1.5	0.0	0.02	0.0	2.73
SUSスラグ No.3	0.29	45.04	8.81	9.93	0.01	0.01	29.57	0.45	0.04	0.6	5.11
SUSスラグ No.5	1.17	39.36	22.84	5.29	0.06	0	17.57	12.16	0.006	0.42	1.72

表2 模擬焼却飛灰組成 (wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O
36.05	25.85	38.1	1.18	1.32	1.16	2.03

安定化を狙った実験では水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの添加効果を調べた。

製鋼プロセスで発生するスラグ中に含まれる重金属としてはクロムの溶出抑制を、また飛灰については鉛、亜鉛の溶出抑制を中心に検討した。さらに溶出基準の最も厳しい水銀については別途、模擬汚染土壌として標準砂（豊浦産）に塩化第二水銀水溶液を混入し、各反応条件での抑制の可能性を検討した。複数の重金属化合物の同時抑制を狙うため、表2に示すような模擬汚染飛灰を調整し、それぞれの重金属の水熱反応挙動について検討を加えた。いずれも模擬試料には水溶性の重金属化合物を用いた。

表3 実際の溶融飛灰の組成

炉型式	バーナ式表面溶融
処理対象物	飛灰十焼却灰
集塵方式	バグフィルタ
有害ガス除去方式	なし

構成元素	含有量(mg/kg)
Pb	14900
Zn	44400
Cu	2930
Fe	5670
Si	66900
Al	16600
Na	97900
K	134000
Ca	2100
Cl	274000

## 2.2 水熱反応

本研究では水熱固化反応により得られた成型体からの重金属抑制を検討することを目的としたため、図1に示すような水熱ホットプレス装置（ティーイーエンジニアリング社製）を用いた。反応容器には図2に示すピストンシリンダー型のオートクレープを用い、一軸荷重を一定に保ちながら（成型時の基本荷重は15 kNとした）、外部ヒーターにより加熱・保温し、内部を水熱条件に保った。水熱条件下での溶解・析出挙動や水リッチな反応を調べる際には、図3に示すテフロン内張型のオートクレープを用いた。いずれも各試料と溶媒をとともに仕込んで、一定温度に保った恒温電気炉に設置し、水熱反応とした。必要に応じ、オートクレープの回転攪拌を行った。

## 2.3 各試料の評価

### 結晶構造変化

固化体あるいは溶媒リッチな系における水熱反応前後の結晶形の変化についてはXRD（X線回折装置、RIGAKU RINT-2100、管球：Cu、波長：1.543 Å）を用いて

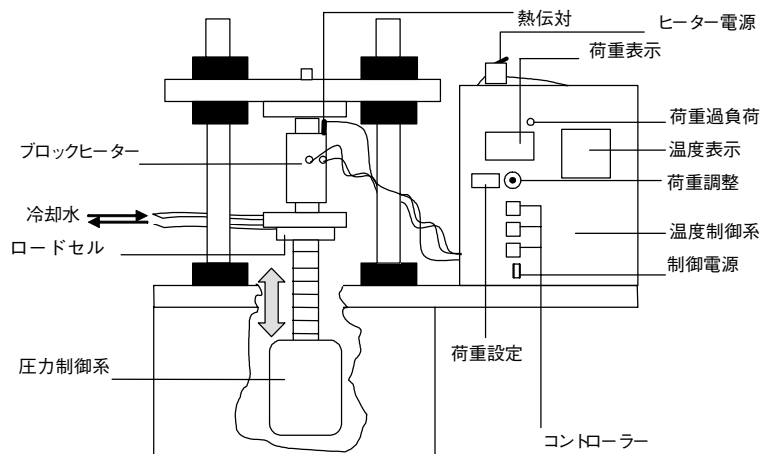


図1 水熱ホットプレス装置

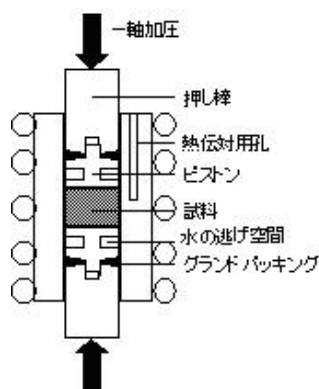


図2 水熱ホットプレス用ピストン  
シリンダー型のオートクレーブ

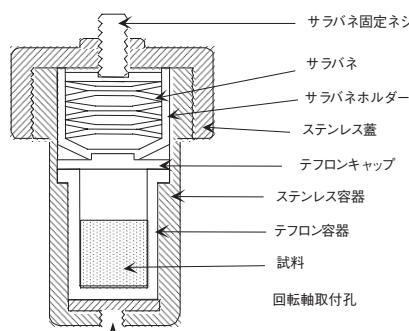


図3 テフロン内張型オートクレーブ

構造解析を行なった。固化体の表面解析の際は、アルミ製台座の上に粘土で固定し、あらかじめ表面をサンドペーパー（＃1000）により研磨した固化体の軸方向断面にX線を照射して測定した。

### 固化体の圧縮強度

水熱ホットプレス法により得られた固化体の機械的強度を測定するべく、JIS A1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に基づき材料試験機（オートグラフ、AG-10TD、（株）島津製作所）により圧縮強度試験を行なった。なお、固化体の直径や高さはノギスにより測定した。

### 重金属の溶出試験

水熱反応前後の試料中の溶出量測定については、環境庁告示第46号「土壤中重金属等の溶出量分析方法」に従って評価した。一部の成型体の溶出試験にはMCC-1法に準拠した方法も採用した。なお環境基準では6価クロムのみの溶出量が対象となっているが、本研究ではICP（シークエンシャル形発光分析装置 ICPS-5000（株）島津製作所）により全クロム溶出量を測定した。他の重金属についても同様に溶出全量を求めた。具体的な実験手順を以下に示す。

- 1) 材料試験機により粉碎した固化体を非金属製の2 mmの目ふるい（別製試験ふるい ATSM10（φ 200 mm、高さ 50 mm、枠材質：PVC、網材質：ナイロン））を通過させて試料とした。
- 2) 試料 5 g に対し、溶媒（水）50 ml をポリ製試薬ビンに入れた。
- 3) 常温（おおむね 20 ℃）常圧（おおむね 1 気圧）で振盪機（TAITECH Bio-shaker BR-30LF）振盪回数毎分 200 回、振盪幅 4 ～ 5 cm の条件で 6 時間連続振盪をした。
- 4) 溶出した試料液を 10 ～ 30 分程度静置し、5C ろ紙（ADVANTEC 円形定量ろ紙 90 mm）

によりろ過した後、メンブランフィルター（NALGENE Syringe Filter, SFCA  $\gamma$  線滅菌済み 孔径  $0.20 \mu\text{m}$ ）を用いてろ過した。

5) ろ別した試料溶液は pH メーター（HORIBA、pH METER F-16）で溶出直後の pH を測った後、1M HCl を加え pH=6 に調整した。

6) 検液中に含有している各重金属全量を ICP（シーケンシャル形発光分析装置、ICPS-5000、（株）島津製作所）により定量した。検量線用標準溶液を調整し 4 点検量法を採用した。

### 固化体の微細構造の観察

固化体の破断面を微視的に評価するために、SEM（走査型電子顕微鏡、S-2460N、日立製作所製）を用いて倍率 500 ～ 2500 倍で観察した。さらに破断面の元素分布を EDX（エネルギー分散型 X 線分析装置、EMAX5770、堀場製作所製）を用いて観察した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 溶媒リッチな水熱条件下での各スラグの溶解・析出挙動

高炉スラグ、脱燐スラグ、脱炭スラグの各条件での溶解、析出挙動を表 4 にまとめた。表のように温度と溶媒種に依存して特長的な溶解・析出反応が生じることが示された。

表の結果から、硫酸を用いるとほぼスラグ中の大部分のカルシウムが難溶性の石膏に変化した。150 度以上で無水石膏化することがわかった。これは高温で二水石膏や半水石膏が脱水する、あるいは直接その温度条件下で無水石膏が生成することを示している。一方、硝酸処理においては、250  $^{\circ}\text{C}$  での脱炭スラグはカルシウムのほぼ全量が溶液に残存して溶解されシリカと酸化鉄が沈殿化し、硫酸と異なる結果を示した。脱燐スラグについては硝酸処理後に燐酸鉄と

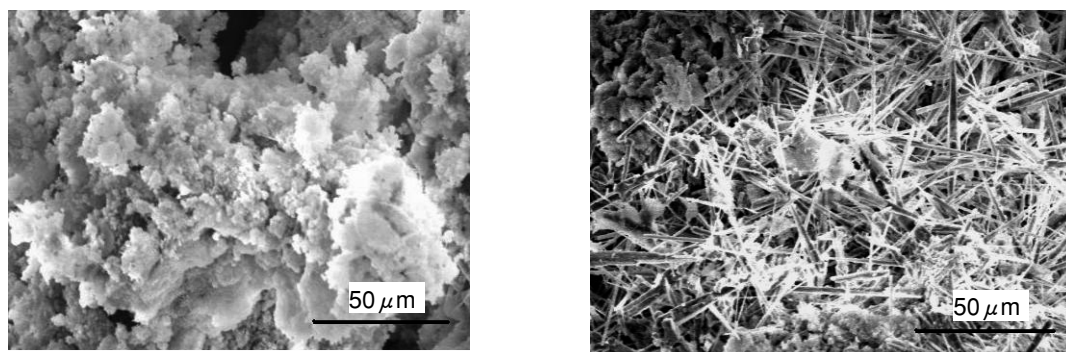


図 4 反応前の高炉スラグ粉末(左)と 250  $^{\circ}\text{C}$  硫酸水熱処理後の生成物(右)の SEM 写真

表4 各スラグの水熱条件下における各水溶液との溶解・析出挙動

Sample slag	Solvent	Reaction temperature(°C)	Results from XRD analysis	Results from ICP analysis
b.f.slag	1 M HCl	r.t.	3 CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
		70	amorphous	-
		150	CaSO <sub>4</sub> + amorphous	Ca 90%
		250	CaSO <sub>4</sub> + amorphous	Ca 5%
	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	r.t.	slag + CaSO <sub>4</sub>	-
		70	amorphous	-
		150	CaSO <sub>4</sub>	-
		250	CaSO <sub>4</sub> + amorphous	Ca 5%
	1 M HNO <sub>3</sub>	r.t.	slag	-
		70	slag + amorphous	-
		150	slag + amorphous	-
		250	CaSO <sub>4</sub> + amorphous	-
	1 M CH <sub>3</sub> COOH	250	slag	Ca 30%(Si 20%)
	1 M NH <sub>4</sub> OH	250	slag	Ca 0%(Si 5%)
	1 M NaOH	250	slag	Ca 0%(Si 25%)
D P slag	1 M HCl	r.t.	no precipitation	-
		70	no precipitation	-
		150	no precipitation	-
		250	amorphous + TiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ca 100%
	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	r.t.	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca 30%
		70	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca 28%
		150	CaSO <sub>4</sub>	Ca 25%
		250	CaSO <sub>4</sub>	Ca 16%
	1 M HNO <sub>3</sub>	r.t.	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-
		70	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-
		150	amorphous	Ca 100%
		250	Fe <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca 100%
D C slag	1 M HCl	r.t.	no precipitation	-
		70	no precipitation	-
		150	no precipitation	-
		250	amorphous + TiO <sub>2</sub>	Ca 100%
	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	r.t.	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ca 28%
		70	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	-
		150	CaSO <sub>4</sub>	-
		250	CaSO <sub>4</sub>	-
	1 M HNO <sub>3</sub>	r.t.	no precipitation	-
		70	no precipitation	-
		150	no precipitation	-
		250	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	Ca 100%

して燐分を回収できることがわかった。全体の共通点として、いずれも塩酸に溶解しやすく、またアルカリ条件下ではケイ素が溶出し、硫酸を用いるとカルシウムが沈殿化して石膏を形成する傾向が認められた。図4に未反応高炉スラグ粉末のSEM写真と、高炉スラグの硫酸による水熱反応後（250℃）の生成物の様子を示した。右側の針状結晶は無水石膏（硫酸カルシウム）の特徴である。

### 3. 2 スラグから高強度固化体の合成

各スラグ粉末を 200℃ 程度で水熱ホットプレス法により固化し高強度成型体の合成を得る場合、水だけでの固化よりも、図 5 に示すように各添加物の混入が効果的であることがわかった。ただし脱炭スラグのみ他のスラグと異なり、水だけでも十分に高強度を得ることがわかった（高強度コンクリート並あるいはそれ以上）。また脱炭スラグにおいては水のみで水熱ホットプレ

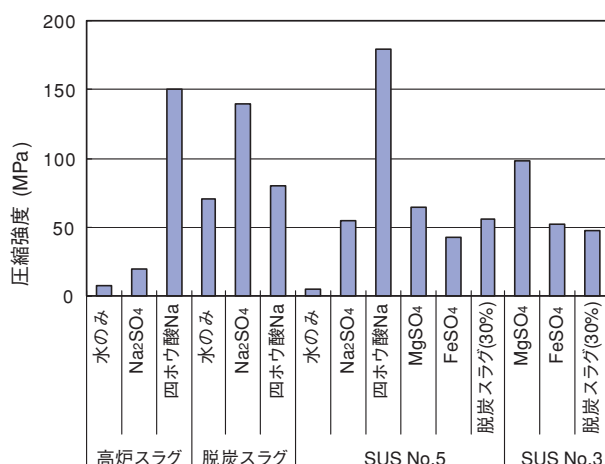


図 5 各スラグから得た成型体の圧縮強度への添加物の効果  
(反応温度200℃、時間2h、荷重15kN、脱炭スラグ以外は10wt%混入)

ス固化を行った場合、反応温度の上昇に伴い強度が高くなる傾向を示した。一方、粒度の異なるスラグの固化を試み、強度の関係を調べた。一般にスラグから成形体を得るためには、粉碎し微粉末化する必要があるが、粒度の大きいものを用いることができれば、粉碎の手間を省くことが可能となる。同じ脱炭スラグで粒度の異なる2種（1-2 mmと270 mesh以下）を混合し、水のみで水熱成型体を得た。1-2 mmの大きな粒度のスラグのみでは、成型体を得ることが困難であり固化反応が進行しにくいことが示された。しかし50wt%程度270 mesh以下の粉末を添加すると、図5に示す270 mesh以下のみで得られるものと同等の強度を得られることがわかった。

一方、SUSスラグ（No.5: Cr含有量はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で12wt%）については水だけでは固化しにくく、ガラス質のバインダーを混入するか、反応促進剤となりうる硫酸塩による石膏化が寄与すれば高強度化に繋

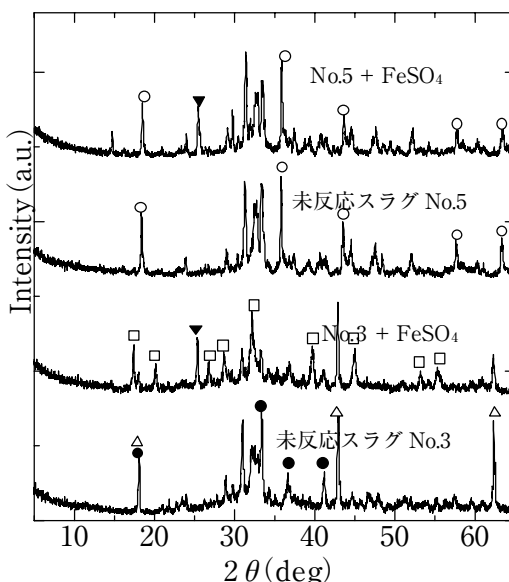


図 6 SUSスラグ No.3 と 5 の反応前後の XRD パターン

- Mayenite -  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$
- △ Magnesium Manganese Oxide -  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$
- Katoite -  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$
- ▼ 石膏 -  $\text{CaSO}_4$
- Donathite -  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$



がることがわかった。SUS スラグに脱炭スラグを混入すると高い強度が得られることも明らかとなったが、これは脱炭スラグ自身が固化しやすいことから、バインダーに近い役割を果たしているものと考えられる。SUS スラグ No.5 および No.3 の水熱ホットプレス XRD パターンを図6に示す。No.5 については水熱ホットプレス反応後、結晶構造の基本骨格は未反応のものと同じ Donathite -  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$  と同様であることがわかった。これは Donathite の結晶構造が水熱条件下でも安定であることを示している。硫酸塩（硫酸マグネシウム、硫酸鉄を問わず）を添加した場合、新たに形成された無水石膏  $\text{CaSO}_4$  のシグナルが認められるのは No.5 と No.3 とともに共通であった。Cr 含有量の低い SUS スラグ No.3 については No.5 に比べ、著しく結晶構造に

変化が生じていることがわかった。Meyenite-  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  や Magnesium Manganese Oxide-  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$  などの未反応時に見られた結晶形は水熱反応によって消失し、新たにより安定な結晶 Katoite -  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$  が形成されることがわかった。後述のように No.3 および No.5 とともに、水熱反応後に Cr が溶出しにくくなる結果を得たが、No.5 については水熱反応時に、Cr が Donathite の結晶構造内に再配置し安定化すること、No.3 については他の安定な化合物に包含されて溶出しにくくなったと考えられる。

Cr 含有量の高い SUS スラグ No.5 の水熱固化成型体の破断面の SEM-EDX 観察の結果、Cr が各粒子塊の局所に高密度で存在することから、Donathite 結晶粒子に封じ込められていることが示唆された。

別途、比較的反応性が高いと思われる No.3 の SUS スラグについて、炭酸ガスの固定化の可能性をも検討するために、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを添加して、水熱ホットプレスを行い、固化成型体を合成した。それらの反応後の XRD パターンを図7に示す。比較の

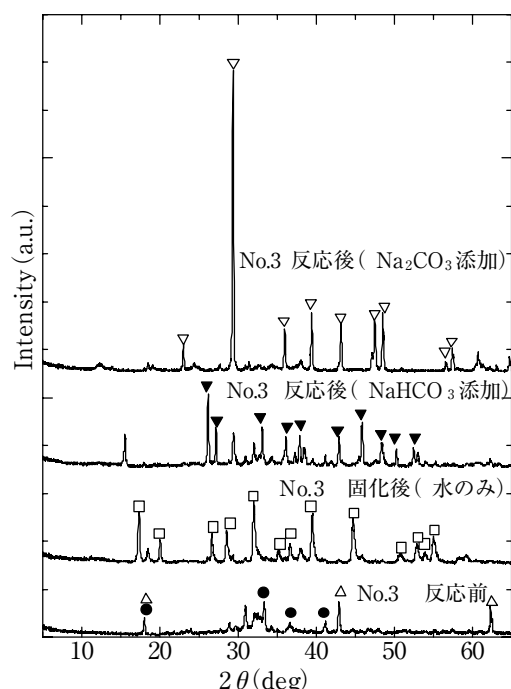


図7 SUS スラグ No.3 の炭酸塩添加反応後の XRD パターン(反応温度250℃、反応時間2時間、荷重15kN)

- Meyenite -  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$
- △ Magnesium Manganese Oxide -  $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$
- Katoite -  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$
- ▼ Aragonite -  $\text{CaCO}_3$
- ▽ Calcite -  $\text{CaCO}_3$

ため水だけで水熱固化して得た成型体のパターンも併記した。No.3は水だけの水熱反応により、そのほとんどがKatoiteになるが、十分な炭酸イオン供給源があると、容易に炭酸カルシウムになることがわかった。その際、炭酸源として炭酸水素イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) を用いると、得られる炭酸カルシウムの結晶形はアラゴナイト（低温安定相）に、また炭酸源として炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) を用いると、カルサイト（高温安定相）が形成されることがわかった。このようにSUSスラグには二酸化炭素を固定化する能力があることが示された。

### 3.3 SUSスラグの水熱固化 成型体への重金属の封じ 込め

SUSスラグのNO.3とNo.5について水熱ホットプレス法によって得られた成型体を粉砕、分級ののち、所定の手法でCrの

表5 SUSスラグの水熱固化反応後成型体からのCr溶出結果 (ppm)  
いずれも環境庁告示第46号に従って全クロム量をICPで測定した。  
水熱反応条件：反応温度 150℃、反応時間 1h、荷重 15kN (\*は200℃、  
2h、同荷重)

試料	溶出直後 pH	No.3	No.5
未反応スラグ	11.5	0.04	1.62
スラグ+ $\text{MgSO}_4$ (9:1)	11.0	0.03	0.25
スラグ+ $\text{FeSO}_4$ (9:1)	10.2	0.05	0.18
スラグ+ $\Delta\text{C}$ (7:3)	11.8	0.02	0.07
スラグ+ $\Delta\text{C}$ (7:3)*	11.6	-	0.03

溶出量を測定した。環境基準である6価クロムの環境基準値が0.05 ppmであるが、本試験で得られた数値はいずれも全クロム量で求めた。ICP測定の結果、水熱固化によって得られた成型体は十分に環境基準を下回る重金属クロムの封じ込めがなされていると考えられる。ここでとくにNo.5スラグからのCrの溶出を制御するにあたっては、石膏化を促す添加剤では不十分であり、ガラス質の添加による物理的な封じ込めも可能であるが、脱炭スラグの添加による溶出制御が十分に効果的であることがわかった。

### 3.4 飛灰中重金属の溶出制御

焼却飛灰やその他重金属の溶出制御の既往の研究から、カドミウム、鉛、砒素については、高pH領域で不溶化の効果があることが知られている[2-4]。また、地方自治体の下水道汚泥焼却灰中の重金属処理として調査された結果でも、水熱処理によるゼオ

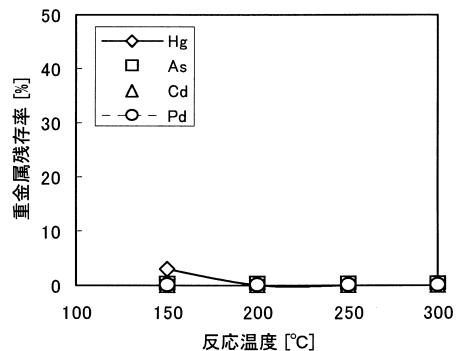
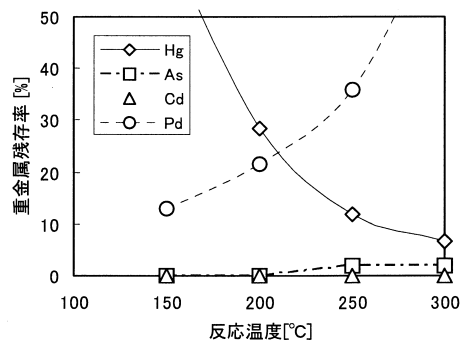


図8 模擬焼却飛灰のアルカリ水熱不溶化処理後の水溶性重金属の残存率（上：2M NaOH水溶液、下：1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液）

ライト前駆体の形成による不溶化の効果が期待されている[5]。本研究ではまず最初に模擬飛灰（表2）を調整し、水溶液リッチな条件で2M NaOH水溶液によるアルカリ水熱反応（図3の反応容器）を行い、水溶液側に残存する重金属濃度を調べた。またこれまでの硫酸塩の効果を参考に上記アルカリ水熱反応と同様の実験を、1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液でも行った。その後

水熱ホットプレス法により成形したものについて、環境庁告示46号に従った溶出試験および、放射性廃棄物のガラス固化に関する溶出試験（MCC-1）法[6]に準じた溶出試験を行った。NaOHおよびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液を用いて水熱反応により不溶化を試みた結果を図8にそれぞれ示す。この結果から、カドミウムおよび

砒素に対してはNaOH水溶液で水熱処理を行うことで十分に不溶化が可能であることが示唆された。一方、水銀や鉛について

はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>がNaOHよりも効果的であることがわかる。特にNaOH水溶液を用いた場合には、反応温度は200℃を超えると逆に鉛の残存率が高くなるなどの現象も見られた。模擬焼却飛灰の水熱処理において、最も環境基準が厳しく、不溶化が困難である水銀については別途水銀水溶液（HgCl<sub>2</sub>水溶液）に添加剤（10wt%）を加えて水熱反応を行い、水銀の不溶化の反応条件について検討した。表6に各添加剤を加えた際の水銀除去率を示す。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびFeSO<sub>4</sub>を添加した反応後の沈殿残留物のXRD解析を行った結果を図9に示した。図のように水溶性水銀が不溶性の塩化第一水銀（Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）に還元され不溶化すること、水銀の還元に伴い鉄イオンがヘマタイトまで酸化されていることがわかった。このように、水銀についてはNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とFeSO<sub>4</sub>の双方添加による水熱反応が効果的であることがわかった。

つづいて、実際の溶融飛灰（成分は表3）の水熱固化処理を行った。今回用いた飛灰には鉛14900ppm、亜鉛44400ppmが含まれているものを用いた。これをこれまでの経過を参考に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とFeSO<sub>4</sub>の双方添加による水熱ホットプレス法による固化を行った。また比較のため、添加剤なしで水熱固化を行った結果と、未反応の飛灰の溶出試験もあわせて行った。いずれも

表6 水銀水溶液の水熱反応（200℃、2時間）後の水銀残存率

添加剤	水銀残存率(%)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	39
FeSO <sub>4</sub>	30
*Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +FeSO <sub>4</sub>	8
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3

(\*は合計20wt% 他は10wt%添加した。)

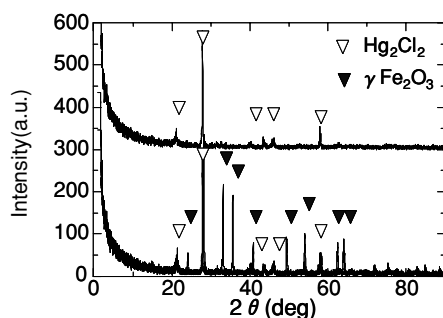


図9 水銀水溶液にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(上)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+FeSO<sub>4</sub>(下)を添加し水熱反応後の沈殿のXRD解析結果

表7 実溶融飛灰の水熱固化反応（飛灰：標準砂＝4:3）後の重金属溶出量

反応条件	Pb(ppm)	Zn(ppm)
未反応	3950	5500
HHP処理(150℃、2h)	25.5	3.95
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・FeSO <sub>4</sub> 添加 HHP処理(150℃、2h)	6	0.34

環境庁告示 46 号に従って評価を行った結果を表 7 に示す。鉛については環境基準をクリアできなかったが、水熱固化が十分に有用であり鉛や亜鉛に対しても  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  および  $\text{FeSO}_4$  添加の効果が見られた。

### 参考文献

- [1] 鉄鋼スラグ協会、鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用（平成 19 年版）[2007]
- [2] 渡部緑、“溶融スラグの環境安全性評価について”、広島県立総合技術研究所保健環境センター第 13 回業績発表会要旨[2005]
- [3] 長野伸泰、“焼却飛灰の重金属不溶化処理 産業廃棄物の重金属溶出性の評価技術” 北海道立工業試験場技術情報, vol.23. no.3, p.9 [2000]
- [4] 松本尚己、今村修、“リサイクル建設資材における化学的安全性について”、第 21 回（平成 18 年度）熊本県産学官技術交流会講演論文集[2007]
- [5] 小菅博明、伊熊信男、西山 寛、“焼却灰中の重金属不溶化処理技術の開発” 横浜市環境科学研究所所報第 31 号 [2007]
- [6] 稲垣八穂広ら、“高レベルガラス固化体の性能評価に関する研究－現状と信頼性向上にむけて－”、原子力バックエンド研究、Vol.10 No.1-2 pp.70-84[2004]